

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-48223

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/00	J 9051-4C		
	7/06	8615-4C		
	7/40	7252-4C		
	7/48	9051-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-191262

(22) 出願日 平成5年(1993)8月2日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 俣田 明
和歌山県和歌山市中之島289-1 朝日プ
ラザ中之島604号
(72) 発明者 甲木 淳子
和歌山県和歌山市砂山南1-3-9-311
(72) 発明者 高鍋 英信
埼玉県北葛飾郡吉川町平沼2090
(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 化粧品原料及びこれを含有する化粧品

(57) 【要約】

【構成】 皮膚、毛髪に被膜を形成してこれを保護する化合物であって、(1) 示差走査熱量分析を行ったときに、融解に基づく吸熱ピーク以外に少なくとも一個の吸熱ピークが観察され、全吸熱ピークの荷重平均温度が10～40℃の範囲に存在し、両端に位置する吸熱ピークの示す温度の差が2℃以上であり、かつ、(2) 動的粘弾性測定による損失正接(tanδ)値が示差走査熱量分析で得られた複数の吸熱ピークに対応して融解ピークの他に副ピーク又は肩ピークとして観察されるものである皮膚、毛髪保護用化粧品原料及びこれを含有する化粧品。

【効果】 外部ストレスから皮膚、毛髪を効率良く保護することができ、使用感も良好である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 皮膚、毛髪に被膜を形成してこれを保護する化合物であって、(1) 示差走査熱量分析を行ったときに、融解に基づく吸熱ピーク以外に少なくとも一個の吸熱ピークが観察され、全吸熱ピークの荷重平均温度が10～40℃の範囲に存在し、両端に位置する吸熱ピークの示す温度の差が2℃以上であり、かつ、(2) 動的粘弾性測定による損失正接(tanδ)値が示差走査熱量分析で得られた複数の吸熱ピークに対応して融解ピークの他に副ピーク又は肩ピークとして観察されるものである皮膚、毛髪保護用化粧料原料。

【請求項2】 請求項1記載の化粧料原料を含有する化粧料。

【請求項3】 皮膚、毛髪に被膜を形成してこれを保護する化合物を選定するに際し、(1) 示差走査熱量分析を行ったときに、融解に基づく吸熱ピーク以外に少なくとも一個の吸熱ピークが観察され、全吸熱ピークの荷重平均温度が10～40℃の範囲に存在し、両端に位置する吸熱ピークの示す温度の差が2℃以上であり、かつ、(2) 動的粘弾性測定による損失正接(tanδ)値が示差走査熱量分析で得られた複数の吸熱ピークに対応して融解ピークの他に副ピーク又は肩ピークとして観察される化合物を選定することを特徴とする皮膚、毛髪保護用化粧料原料の選定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、皮膚や毛髪の保護効果に優れた化粧料原料及びこれを含む化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】これまで開発された化粧料は機能別にみると、(イ)皮膚、毛髪上に被膜を形成して残存するファンデーション、メイクアップ系の化粧料、(ロ)皮膚、毛髪上に形成された被膜又は余分な皮脂、ほこり等を洗い流す洗浄系の化粧料に大別される。今日では、いずれの化粧料においても低刺激化が図られると共に、紫外線、冬季の乾燥、水仕事の際に曝される界面活性剤等々の外部ストレスから皮膚、毛髪を保護する機能が付与され、より高機能化された商品が上市されるようになっている。

【0003】このような商品に使用される皮膚、毛髪の保護機能を有する原料は、次のような方法により評価され、選定されている。すなわち、人の皮膚の表面温度は外部の環境温度に大きく左右されるが、おおよそ30℃前後であるといわれており、このような条件下、in vitro評価法である豚皮によるSDS(ソジウムドデシルサルフェート)／色素水溶液浸透法により評価される。例えば、この方法により、高融点を有するn-パラフィンの皮膚、毛髪保護性能を評価すると、高い閉塞性、すなわち色素浸透抑制能力が認められる。しかしなが

2

ら、これらをスキンケアクリームに配合し、in vivo評価法である人前腕部における落屑細胞数測定及び水溶液浸透抑制能(ニコチン酸メチル水溶液浸透抑制能)測定を行うと、閉塞性は全く示されない。また、ポリアルキル(メタ)アクリレートのような基剤では高い皮膚、毛髪保護性能は得られず、in vivo評価では皮膚が引きつるような感触であり、良好なものではなかった。

【0004】このように、従来の評価方法において、in vivo評価法では手間がかかり、また測定の定量化が容易でないため、in vitro評価法に頼らざるを得ないが、そのin vitro評価法では人の生理活性、すなわち生理的活動に伴って発生する微小運動、環境変化に追従する体表面温度の変化、経表皮水分喪失量の変化等を十分に勘案できないなどの問題があった。このため、外部ストレスからの皮膚、毛髪の保護は重要な問題であるにもかかわらず、皮膚、毛髪に対して高い保護機能を有する化粧料原料は開発されていなかった。

【0005】従って、皮膚や毛髪の保護効果に優れた化粧料原料が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、皮膚保護性能に求められる重要な因子は、(a)人の皮膚温である30℃近傍で皮膚上に欠陥のない被膜を形成する能力と、(b)微小な皮膚の運動に確実に追従する性質であり、SDS水溶液に対する溶解性などの物性値は(a)及び(b)により規定される物性値に従属するものであることを見出した。そして、示差走査熱量分析及び動的粘弾性測定を行ったときに、特定の特性を示す化合物が、外部ストレスから皮膚、毛髪を保護する作用に優れることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、皮膚、毛髪に被膜を形成してこれを保護する化合物であって、(1) 示差走査熱量分析を行ったときに、融解に基づく吸熱ピーク以外に少なくとも一個の吸熱ピークが観察され、全吸熱ピークの荷重平均温度が10～40℃の範囲に存在し、両端に位置する吸熱ピークの示す温度の差が2℃以上であり、かつ、(2) 動的粘弾性測定による損失正接(tanδ)値が示差走査熱量分析で得られた複数の吸熱ピークに対応して融解ピークの他に副ピーク又は肩ピークとして観察されるものである皮膚、毛髪保護用化粧料原料及びこれを含む化粧料を提供するものである。

【0008】本発明において、皮膚、毛髪を保護するとは、基剤が外部ストレスに対する閉塞性、すなわち人の皮膚温である30℃近傍で、皮膚上に欠陥のない被膜を形成する能力を有するとともに、人の皮膚の最も活発な生理活動の一つである皮膚、毛髪の微小運動に対する追従性を有することをいう。

10

20

30

40

50

【0009】本発明の化粧料原料は、まず(1)示差走査熱量分析を行ったときに、融解に基づく吸熱ピーク以外に少なくとも一個の吸熱ピークが観察され、全吸熱ピークの荷重平均温度が10～40℃の範囲に存在し、両端に位置する吸熱ピークの示す温度の差が2℃以上であることが必要である。ここで、全吸熱ピークの荷重平均温度とは、下式で示されるものである。

【0010】

【数1】

$$\frac{(S1 \times T1) + (S2 \times T2) + \dots}{S1 + S2 + \dots}$$

【0011】(式中、T1、T2・・・は吸熱ピークの極ピークの温度であり、S1、S2・・・は、T1、T2・・・を各々極ピーク温度とするようにピーク分割を行ったときの面積値を示す)

【0012】本発明の化粧料原料においては、示差走査熱量分析で、融解に基づく主ピークの他に副ピーク又は肩ピークが存在するため、主ピークと副ピークの間の温度領域では液体と固体の中間の性質、すなわち、液体の有する「柔軟性」＝微小な皮膚運動に確実に追従する能力と、固体の有する「強固な被膜」＝欠陥のない被膜を形成する能力、を共有するような状態が発現する。そして、このような状態が皮膚の上で発現するためには、その荷重平均温度は人の皮膚が通常外気に曝されることにより取り得る範囲である10～40℃、好ましくは20～40℃に存在することが必要である。また、両端に位置する主ピークと副ピークとの温度差は2℃以上であることが必要である。温度差が2℃未満では上述したような状態が安定に存在し得ず、また皮膚が外界に接していることを考慮すると、皮膚温度の2℃位の変動は容易に起こり得るからである。

【0013】また、本発明の化粧料原料は、(2)動的粘弾性測定による損失正接(tanδ)値が示差走査熱量分析で得られた複数の吸熱ピークに対応して融解ピークの他に副ピーク又は肩ピークとして観察されることが必要である。化粧料原料に前記したような液体と固体の中間的な状態が熱力学的に観察されても、その力学物性に反映されなければ、優れた皮膚保護性能は発現し得ない。つまり、動的粘弾性測定によるtanδが少なくとも示差走査熱量分析の吸熱ピークに対応した挙動をとることが必要である。この条件を満足したものが、被膜強度ひいては閉塞性と動的追従性を両立させることができるものである。

【0014】以上のような特性を有する化粧料原料の対象となるものとしては、皮膚、毛髪に被膜を形成してこれを保護する化合物であればいずれでもよく、例えばアルキル変性、ポリエーテル変性、アミノ変性、フッ素変性、エポキシ変性、カルボキシ変性などの変性シリコン、又はこれらの共変性シリコン；不飽和又は飽和の

直鎖又は分岐のパラフィン類、エステルワックス、アミドワックスなどの炭化水素化合物又はその誘導体などが挙げられる。これらのうち、分子量が5千～100万、特に5千～50万、さらに5千～20万のものが好ましい。

【0015】本発明の化粧料は、前記化粧料原料を配合し、通常の方法に従って製造することができる。化粧料原料の配合量は、目的とする化粧料の種類などにより異なり、特に制限されないが、全組成中に0.02～50重量%、特に0.05～10重量%配合するのが好ましい。

【0016】また、本発明の化粧料には、前記化粧料原料の他に、通常化粧料に用いられる成分、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、それ以上のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、それ以上のポリプロピレングリコール類、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール等のブチレングリコール類、グリセリン、ジグリセリン、それ以上のポリグリセリン類、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、マルチトール等の糖アルコール類、グリセリン類のエチレンオキシド(以下、EOと略記)、プロピレンオキシド(以下、POと略記)付加物、糖アルコール類のEO、PO付加物、ガラクトース、グルコース、フルクトース等の単糖類とそのEO、PO付加物、マルトース、ラクトース等の多糖類とそのEO、PO付加物などの多価アルコール；流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、固形パラフィン等の炭化水素、オリーブ油、ホホバ油、月見草油、ヤシ油、牛脂等の天然油、イソプロピルミリスレート、セチルイソオクタノエート、ジカプリン酸ネオペンチルグリコールなどのエステル油、メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン油、イソステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸などの油性成分；POEアルキルエーテル、POE分岐アルキルエーテル、POEソルビタンエステル、POEグリセリン脂肪酸エステル、POE硬化ヒマシ油、ソルビタンエステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどの界面活性剤；ビタミン類、トリクロサン、トリクロロカルバン等の殺菌剤、グリチルリチン酸ジカリウム、酢酸トコフェロール等の抗炎症剤、ジnkピリチオン、オクトピロックス等の抗フケ剤、賦活剤、紫外線吸収剤などの薬剤；メチルバラベン、ブチルバラベン等の防腐剤、アルキルアミノオキサイド、脂肪酸アルカノールアミド等の増泡剤、無機塩類、ポリエチレングリコールステアレートエタノール等の粘度調整剤、パール化剤、香料、色素、酸化防止剤；モンモリナイト、サボナイト、ヘクライト、ビーガム、クニピア、スメクトンなどの水膨潤性粘土鉱物；カラギーナン、キサンタンガム、アルギン酸ナトリウム、ブルラン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロー

ス、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルピロリドン等の合成高分子などの他の高分子；酸化チタン、カオリン、マイカ、セリサイト、亜鉛華、タルク等の体質顔料、ポリメチルメタクリル酸、ナイロンパウダー等の高分子粉体などの顔料等を、本発明の効果

【0017】本発明の化粧料は、液体状、クリーム状、固型状等の任意の剤型とすることができ、例えばハンドクリーム、スキンケアクリーム、ボディローション、口紅、アイシャドウ、アイブロー、固型又は液状ファンデーション、マスカラ、ほほ紅、マニキュア等の皮膚化粧料；ヘアクリーム、ヘアローション、ヘアカラー、ヘアスプレー、シャンプー、リンス、トリートメント、枝毛コート剤等の毛髪化粧料などとすることができる。

【0018】

【発明の効果】本発明の化粧料原料は、示差走査熱量分析の吸熱ピークと動的粘弾性の測定結果が対応する物性を示すものであり、被膜強度を充足しかつ皮膚の微小運動への動的追従性も満足するものである。従って、皮膚、毛髪を外部ストレスから効率的に保護することができる。そして、このような化粧料原料を含有する本発明の化粧料は、優れた皮膚、毛髪保護効果を示し、使用感

【0019】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、示差走査熱量分析は、セイコー電子（株）製、SSC-5000熱分析システム、DSC-100を用い、測定条件は昇温速度2℃/分で行い、動的粘弾性測定は、（株）オリエンテック製、振子型粘弾性測定装置DDV-OPAを用い、測定条件は昇温速度50℃/60分で行った。

【0020】実施例1

分子量10万、アルキル変性率50%、アルキル炭素数が18のアルキル変性シリコーン（本発明品1）、分子量10万、アルキル変性率50%、アルキル炭素数が2

2のアルキル変性シリコーン（比較品1）、分子量10万、アルキル変性率50%、アルキル炭素数が22のアルキル変性シリコーンと分子量10万、アルキル変性率50%、アルキル炭素数が14のアルキル変性シリコーンの重量比で1/1の混合物（比較品2）、及び融点が155°Fのn-パラフィン（比較品3）について、それぞれ示差走査熱量分析及び粘弾性測定を行った。結果を図1～図8に示す。また、これらの成分を用いて表1に示す組成のハンドクリームを製造し、これらを使用したときの柔軟性、平滑性、油性感及び荒れ肌の保護効果について評価した。結果を表1に示す。

【0021】（製法）精製水以外の成分を混合し、60℃に加熱して溶解した後、同温度に加熱した精製水を加え、ホモジナイズして乳化させた。その後、攪拌しながら室温まで冷却して、w/oクリームを得た。

【0022】（評価方法）

柔軟性、平滑性、油性感：石鹸で良く洗浄した後、タオルを用いて乾燥し、更に室温で10分間乾燥させた人前腕内側の約50cm²に、0.05mlのクリームを均一に塗布し、柔軟性、平滑性及び油性感について、下記の基準で官能評価を行った。

A：非常に良好である。

B：良好である。

C：やや悪い。

D：悪い。

【0023】荒れ肌の保護効果：人前腕部内側にアセトン／エーテル（体積比1：1）を入れたガラス製カップ（内径2cm）を装着し、10分間脱脂処理を行い、荒れ肌を誘発させた。荒れ肌にクリームを均一に塗布（20μl/3.14cm²）し、10分間かけて乾燥させた。ついで界面活性剤溶液（0.1%ポリオキシエチレン（40E、O）硬化ヒマシ油）1.0mlを入れ、テフロン棒で1分間皮膚表面をこする。処理液を回収後、剥がれてきた角質細胞を塩基性フクシン-クリスタルバイオレットを用いて染色し、顕微鏡で細胞数を測定した。

【0024】

【表1】

10

20

30

成分 (重量%)		本発明品 1	比較品 1	比較品 2	比較品 3
成 分	C ₁₈ アルキル変性シリコーン (分子量: 10万、変性率50%)	10	—	—	—
	C ₂₂ アルキル変性シリコーン (分子量: 10万、変性率50%)	—	10	—	—
	C ₂₂ アルキル変性シリコーン (分子量: 10万、変性率50%) / C ₁₄ アルキル変性シリコーン (分子量: 10万、変性率50%) = 1/1 (wt%)	—	—	10	—
	ロ-パラフィン (融点: 155° F)	—	—	—	10
揮発性シリコーン	揮発性シリコーン	15	15	15	15
	イソパラフィン	15	15	15	15
	親油性界面活性剤 α -モノイソステアリルグリセリルエーテル (花王 (株) 製)	2	2	2	2
	ポリエーテル変性シリコーン (東レ・ダウ・シリコーン社製、BY-22-012)	6	6	6	6
精製水		バランス	バランス	バランス	バランス
官能評価	柔軟性	A	B	B	D
	平滑性	A	B	A	D
	油性感	A	B	B	C
荒れ肌の保護効果	機械的刺激による脱落細胞数 ($\times 10^4/\text{cm}^2$)	0.5	1.0	0.8	2.5

【0025】本発明品1のC₁₈アルキル変性シリコーンは、示差走査熱量分析において約27℃と34℃に2本の吸熱ピークを有し(図1)、動的粘弾性測定では、その2本の吸熱ピークに対応して約25℃からの肩ピークと約34℃の主ピークが観察された(図2)。このように、本発明品1は人の皮膚温である30℃近傍において、2つの状態が存在し、これを含有するハンドクリームは高い皮膚保護効果を示し、しかも使用感も良好であ

った。

【0026】これに対し、比較品1のC₂₂アルキル変性シリコーンは、本発明品1とはほぼ同等の構造を有するが、示差走査熱量分析では約56℃に1本の吸熱ピークしか示さず(図3)、動的粘弾性測定でも、その吸熱ピークに対応する1本のピークしか観察されなかった(図4)。また、比較品2のC₂₂アルキル変性シリコーンとC₁₄アルキル変性シリコーンを混合した場合、示差走査

熱量分析においては、各々のシリコンの吸熱ピークに対応した約53℃と約2℃にピークが観察されるが(図5)、動的粘弾性測定では、C₁₂アルキル変性シリコンの吸熱ピークに対応する約56℃のピークしか観察されなかった(図6)。更に、比較品3のn-パラフィン、示差走査熱量分析において、約57℃に1本の吸熱ピークしか示さないが(図7)、動的粘弾性測定では主ピークの近傍に肩ピークが観察された(図8)。そして、これらの比較品1~3を含有するハンドクリームは、いずれも十分な皮膚保護効果が得られず、使用感も悪かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において、本発明品1の示差走査熱量分析の結果を示す図である。

*

*【図2】実施例1において、本発明品1の動的粘弾性測定の結果を示す図である。

【図3】実施例1において、比較品1の示差走査熱量分析の結果を示す図である。

【図4】実施例1において、比較品1の動的粘弾性測定の結果を示す図である。

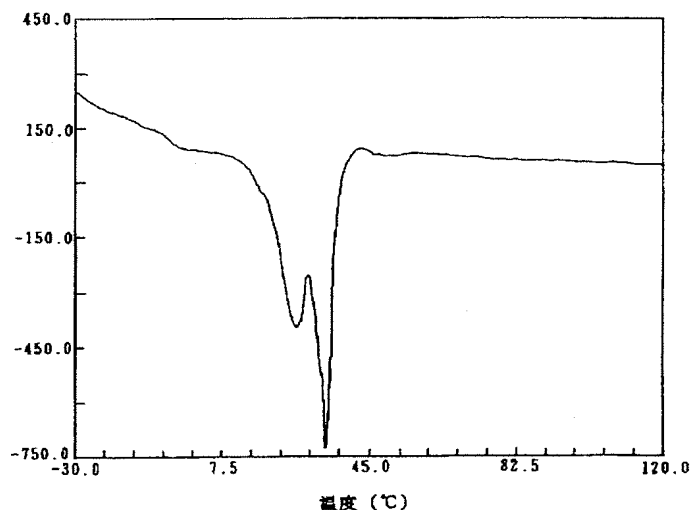
【図5】実施例1において、比較品2の示差走査熱量分析の結果を示す図である。

【図6】実施例1において、比較品2の動的粘弾性測定の結果を示す図である。

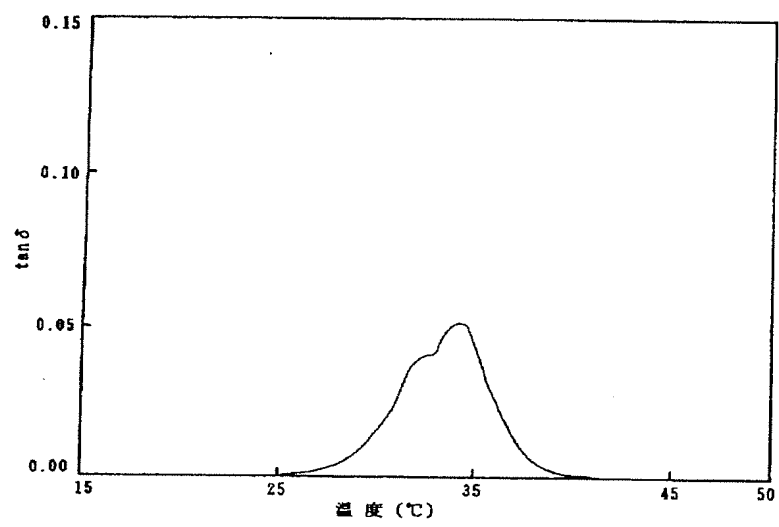
【図7】実施例1において、比較品3の示差走査熱量分析の結果を示す図である。

【図8】実施例1において、比較品3の動的粘弾性測定の結果を示す図である。

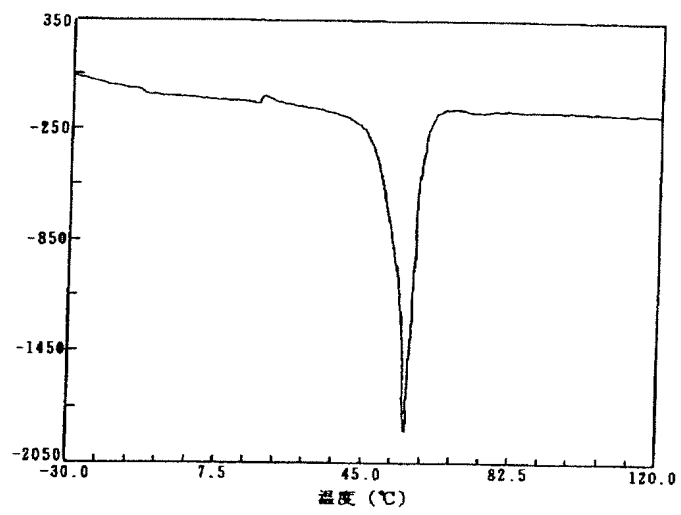
【図1】



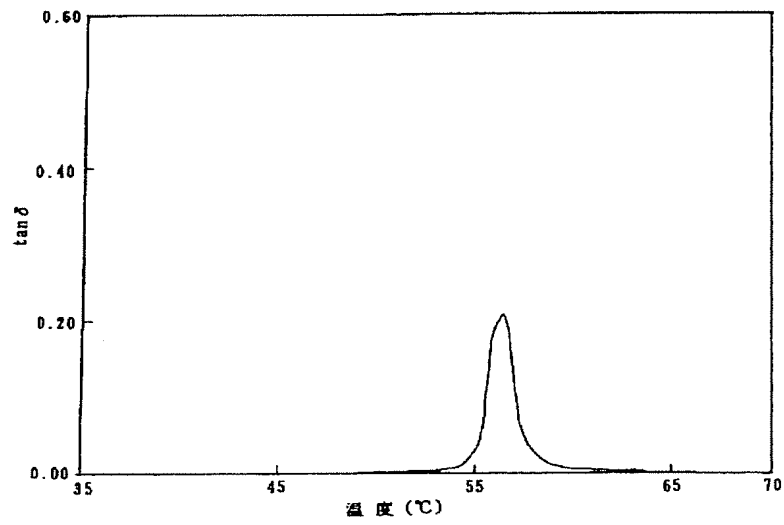
【図2】



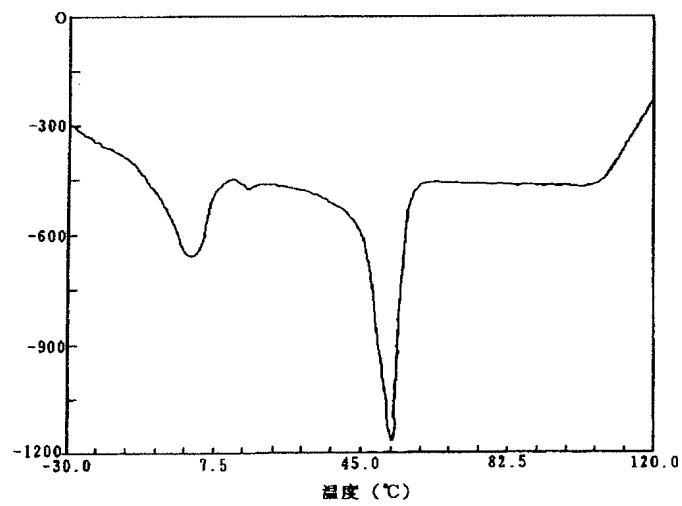
【図3】



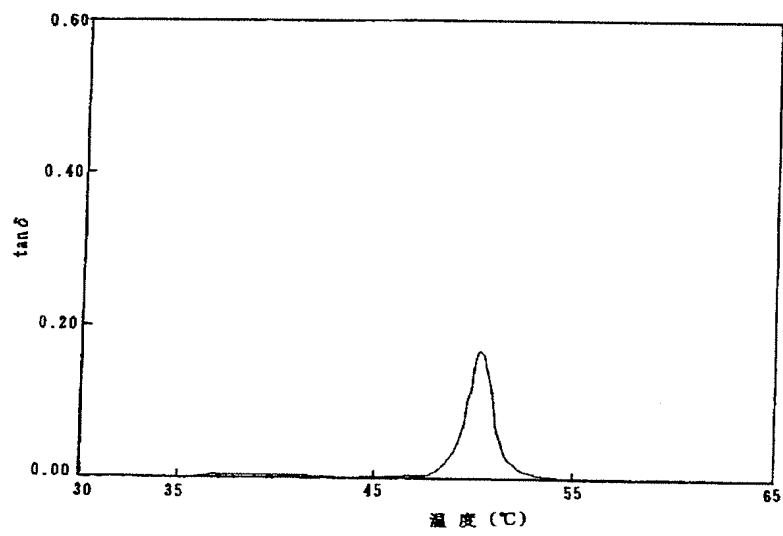
【図4】



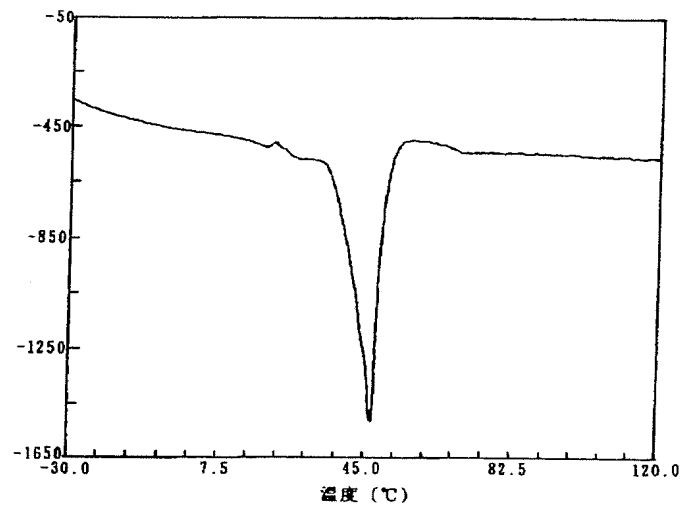
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

